



材料科学与工程学科研究生教学用书

FUNDAMENTALS OF SOLID
STATE PHYSICS

固体物理基础

吴代鸣

MATERIAL



高等教育出版社
Higher Education Press



材料科学与工程学科研究生教学用书

048/25

2007

FUNDAMENTALS OF SOLID
STATE PHYSICS

固体物理基础

吴代鸣



高等教育出版社
Higher Education Press

内 容 提 要

本书共分十章,前七章是传统固体物理的基础内容,主要包括:晶体的结构与结合,晶格振动与晶体的热学性质,晶体中的缺陷,金属电子论,能带理论。后三章是固体电学、磁学性质的专题概述,主要包括:金属、半导体、离子晶体、聚合物的导电性,超导电性,固体的磁性。本书在取材上注意反映学科的新进展,叙述上力求简洁,突出基本概念和物理图像,尽量避免复杂的数学推导。

本书可作为材料科学、电子科学及物理类相关专业研究生与本科生的固体物理教学用书,也可供科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

固体物理基础/吴代鸣著. —北京:高等教育出版社,2007.9

ISBN 978-7-04-022153-4

I. 固… II. 吴… III. 固体物理学-高等学校-教材 IV. O48

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第088793号

策划编辑 刘剑波 责任编辑 王文颖 封面设计 张志奇 责任绘图 黄建英
版式设计 余 杨 责任校对 殷 然 责任印制 陈伟光

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街4号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
		网上订购	http://www.landaco.com
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司		http://www.landaco.com.cn
印 刷	北京七色印务有限公司	畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	787×1092 1/16	版 次	2007年9月第1版
印 张	19	印 次	2007年9月第1次印刷
字 数	340 000	定 价	32.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 22153-00

序

近年来作者应邀为中国科学院金属研究所和光学精密机械与物理研究所的研究生讲授固体物理课,听课的学生多数属于材料科学与电子科学类相关专业的研究生,由于专业学习和研究工作的需要,他们对学习固体物理极为重视。虽然作者曾在吉林大学物理系长期讲授固体物理,但为非物理类专业研究生讲授此课程尚缺乏经验。经过几年来的教学实践,对他们的要求及学习过程中所遇到的困难有所了解,为进一步提高教学质量,在有关部门的鼓励和支持下,决定编写一本篇幅不长又便于接受的简明教材以满足教学需要。

全书包含两部分,共分十章。前七章为第一部分,属于传统固体物理的基本内容,主要包括:晶体的结构与结合,晶格振动与晶体的热学性质,晶体中的缺陷,金属电子论,能带理论。后三章为第二部分,是固体电学、磁学性质的专题概述,主要包括:固体的导电性,超导电性,固体的磁性。考虑到材料科学的专业特点及需要,在能带理论中增加一章,介绍能带的计算方法、Hartree - Fock 近似、密度泛函理论等固体理论方面的内容,以便对能带理论有更多的了解。在固体的导电性一章中,主要介绍金属、半导体、离子晶体、聚合物等四类典型固体材料的导电性及相关的物理问题,集中起来便于统一把握。至于固体的其他性质,如光学性质、介电性质等,由于学时所限没有列入教材。在取材上,保证基础的同时也注意反映学科的前沿发展,如准晶体、纳米体系、介观现象、维度效应、电子关联、量子 Hall 效应、高温超导体、巨磁与庞磁电阻效应等当前的若干热点领域的成就,分散在有关章节中讲授,有些内容涉及高深的量子力学与统计物理知识,只能作定性的简要介绍。在叙述上力求简洁,突出基本概念及物理图像,讲清问题的背景、解决问题的思路及近似模型,希望学生在学到基本内容的同时,对固体物理的学科体系、理论范式以及与凝聚态物理的关系等也有一定程度的了解。有关公式的推导,不追求理论的严密性。采用简化办法处理,尽量避免复杂的数学运算,有些则只给出结果。除个别章节外,本书大部分内容只需有初等量子力学与统计物理知识就可以接受。

本书可以作为材料科学类、电子科学类以及物理类相关专业的研究生和本科生固体物理课的教学用书。考虑到研究生的自学能力较强,有些内容可以不讲或重点讲解,主要内容可在 60 学时左右讲完。对于本科生,可根据学时及专业要求对讲授内容作适当调整,在保证前六章的基础上再选用其他章节。由于作者水平所限,书中错误实属难免,希望读者批评、指正。

II 序

本书的编写与出版是在高等教育出版社研究生分社高级策划刘剑波女士的鼓励与支持下实现的,写作大纲得到清华大学材料系韦丹教授的审阅并提出许多宝贵意见,在写作过程中得到吉林大学物理学院王文全教授的关心与支持,博士生刘国强为本书绘制了全部插图初稿,作者对上述人士表示衷心感谢。

吴代鸣

2007年3月于长春

主要符号表

A	矢量势
a	晶格常数
a_1, a_2, a_3	正格子基矢
a_0	Bohr 半径
B	磁感应强度
b_1, b_2, b_3	倒格子基矢
C	常数, Curie 常数
C_V	定容热容
C_e	电子热容
D	扩散系数
d	面间距离
E	能量
E_c	导带底能量
E_v	价带顶能量
E_F	Fermi 能
E_g	禁带宽度
E	电场强度
e	元电荷
e_x, e_y, e_z	x, y, z 轴单位矢量
F	力
F	自由能
f	Fermi 分布函数
G	倒格矢
G	Gibbs 自由能
g	自由能密度, Lande 因子
$g(\omega)$	模密度
$g(E)$	能态密度
H	磁场强度
H_c	临界磁场
H	Hamilton 量

II 主要符号表

$\hbar = h/2\pi$	Planck 常数
I	电流
i	对称中心
j	电流密度
J	交换积分,总角动量量子数
K	体积模量
k	电子波矢
k_F	Fermi 波矢
k_B	Boltzmann 常数
L	电子轨道角动量
l	长度,自由程
M	磁化强度
M	原子(离子)质量
m	电子质量,对称面
m_e	电子有效质量
m_h	空穴有效质量
m^*	有效质量
N	原胞总数,原子、电子总数
n	电子密度,对称轴,折射率
p	动量,极化强度
p	空穴浓度,压强
q	声子波矢
q	电荷
R	晶格平移矢量
R_H	Hall 系数
r	位置矢量
S	熵,电子自旋量子数
T	温度
T_c	临界温度
t	时间
U	相互作用能,内能,赝势
u	原子位移矢量
u	相互作用能
v	速度
v	正格子原胞体积

v^*	倒格子原胞体积
V	体积, 电压
$V(\mathbf{r})$	势函数
Z	配分函数, 状态数目
α	极化率, 膨胀系数
β	力常数
γ	电子热容系数, Grüneisen 常数
Δ	超导能隙
$\varepsilon(\omega)$	介电函数
μ	化学势, 迁移率
μ_B	Bohr 磁子
θ	角度
Θ_D	Debye 温度
Θ_E	Einstein 温度
χ	磁化率
λ	波长, 穿透深度, 分子场系数, 屏蔽长度
ρ	密度, 电阻率
σ	电导率, 表面能密度
τ	弛豫时间
$\phi(\mathbf{r})$	原子间相互作用势
ϕ_0	磁通量子
Ψ, ψ	波函数
ω	圆频率
ω_D	Debye 频率
ω_E	Einstein 频率
ξ	相干长度, 杂质浓度

目 录

主要符号表	I
-------------	---

第一章 晶体的结构

§ 1.1 晶体结构的周期性	1
§ 1.1.1 Bravais 晶格	1
§ 1.1.2 原胞与晶胞	4
§ 1.1.3 单晶体与多晶体	5
§ 1.2 典型的晶体结构	5
§ 1.2.1 NaCl 与 CsCl 结构	6
§ 1.2.2 钙钛矿结构	6
§ 1.2.3 金刚石与闪锌矿结构	7
§ 1.2.4 典型金属的结构	7
§ 1.3 晶面与面指数	9
§ 1.4 晶体的宏观对称性	10
§ 1.4.1 点对称操作	10
§ 1.4.2 点群	13
§ 1.4.3 晶系和 14 种 Bravais 晶格	13
§ 1.4.4 对称破缺	16
§ 1.5 倒格子与 Brillouin 区	16
§ 1.5.1 正格子与倒格子	16
§ 1.5.2 Brillouin 区	18
§ 1.6 晶体的 X 射线衍射	21
§ 1.6.1 Laue 方程与 Bragg 公式	21
§ 1.6.2 原子散射因子	23
§ 1.6.3 几何结构因子	24

第二章 晶体的结合

§ 2.1 晶体结合的基本类型	26
§ 2.1.1 离子晶体	26
§ 2.1.2 共价晶体	26
§ 2.1.3 金属晶体	27

II 目录

§ 2.1.4 分子晶体	28
§ 2.1.5 氢键晶体	29
§ 2.1.6 原子的电负性	29
§ 2.2 晶体的结合能	31
§ 2.2.1 结合能的意义	31
§ 2.2.2 原子相互作用势	32
§ 2.2.3 分子晶体的结合能	33
§ 2.2.4 离子晶体的结合能	34
§ 2.3 非晶体	35
§ 2.3.1 非晶体的结构	35
§ 2.3.2 非晶态的形成	38
§ 2.4 准晶体	39
§ 2.5 团簇, 纳米微粒	42
§ 2.5.1 团簇的基本特征	42
§ 2.5.2 C_{60} 分子与固体	44
§ 2.5.3 纳米微粒	45
第三章 晶格振动与晶体的热学性质	46
§ 3.1 一维单原子晶格的振动	47
§ 3.2 一维双原子晶格的振动	49
§ 3.3 三维晶格的振动	52
§ 3.4 声子	54
§ 3.4.1 声子的概念	55
§ 3.4.2 声子谱的测定	56
§ 3.5 长波光学模与电磁波的耦合	57
§ 3.5.1 黄昆方程	58
§ 3.5.2 介电函数与 LST 关系	59
§ 3.5.3 极化激元	61
§ 3.6 晶格热容	62
§ 3.6.1 晶格振动的平均能量	62
§ 3.6.2 Einstein 模型	64
§ 3.6.3 Debye 模型	65
§ 3.7 非简谐效应	67
§ 3.7.1 晶体的状态方程	67
§ 3.7.2 晶体的热膨胀	68
§ 3.7.3 晶格热传导	69
§ 3.7.4 软模与结构相变	71

第四章 晶体中的缺陷	73
§ 4.1 点缺陷	73
§ 4.1.1 点缺陷的基本类型及特点	73
§ 4.1.2 离子晶体中的点缺陷	75
§ 4.1.3 点缺陷的产生	76
§ 4.2 晶体中的扩散	77
§ 4.2.1 扩散的宏观规律	77
§ 4.2.2 扩散的微观机制	78
§ 4.2.3 扩散系数与温度的关系	79
§ 4.3 位错	79
§ 4.3.1 刃型位错	80
§ 4.3.2 螺型位错	81
§ 4.4 面缺陷	82
§ 4.4.1 堆垛层错	82
§ 4.4.2 晶粒间界	83
第五章 金属电子论	84
§ 5.1 自由电子气的经典理论	84
§ 5.2 自由电子气的量子理论	86
§ 5.2.1 能级与态密度	87
§ 5.2.2 基态与激发态	88
§ 5.2.3 电子热容	91
§ 5.3 电导率与 Hall 效应	92
§ 5.3.1 电导率	93
§ 5.3.2 Hall 效应	94
§ 5.4 集体振荡与屏蔽效应	96
§ 5.4.1 等离子体振荡	96
§ 5.4.2 集体激发与个别激发	97
§ 5.4.3 电子的屏蔽效应	99
§ 5.5 Fermi 液体	101
第六章 能带理论 I	103
§ 6.1 Bloch 定理	104
§ 6.2 能带及其对称性	106
§ 6.2.1 能带概念	106
§ 6.2.2 能带的对称性	107

§ 6.3 近自由电子近似	108
§ 6.4 紧束缚近似	111
§ 6.5 能带的图示法	115
§ 6.5.1 $E_n(\mathbf{k})$ 的表示图式	115
§ 6.5.2 等能面	116
§ 6.5.3 能态密度 $g(E)$ 图	117
§ 6.6 Bloch 电子的准经典运动	119
§ 6.6.1 电子的平均速度	119
§ 6.6.2 准经典运动的基本方程	121
§ 6.6.3 电子的有效质量	122
§ 6.7 导体、绝缘体与半导体	123
§ 6.7.1 能带的填充与导电性	124
§ 6.7.2 电子与空穴	125
§ 6.7.3 导体、绝缘体与半导体的区分	126
§ 6.8 Mott 绝缘体与电子关联	128
§ 6.9 局域态与扩展态	130
第七章 能带理论 II	133
§ 7.1 能带的计算方法	133
§ 7.1.1 平面波方法	133
§ 7.1.2 正交化平面波方法	136
§ 7.1.3 展势方法	139
§ 7.1.4 缀加平面波方法	140
§ 7.1.5 KKR 方法	141
§ 7.2 Hartree - Fock 近似	142
§ 7.2.1 Hartree - Fock 方程	143
§ 7.2.2 Koopmans 定理	146
§ 7.2.3 自由电子的 Hartree - Fock 理论	147
§ 7.3 密度泛函理论	149
§ 7.3.1 Hohenberg - Kohn 定理	149
§ 7.3.2 Kohn - Sham 方程	151
§ 7.3.3 局域密度近似	154
第八章 固体的导电性	155
§ 8.1 金属	155
§ 8.1.1 电导率	155
§ 8.1.2 Fermi 面	159

§ 8.1.3	回旋共振	162
§ 8.1.4	de Haas - van Alphen 效应	166
§ 8.1.5	AB 效应	171
§ 8.2	半导体	174
§ 8.2.1	能带结构	174
§ 8.2.2	有效质量近似	179
§ 8.2.3	载流子的统计分布	182
§ 8.2.4	电导率与 Hall 系数	187
§ 8.2.5	PN 结, MOS 结构	188
§ 8.2.6	量子阱与超晶格	191
§ 8.2.7	量子 Hall 效应	193
§ 8.3	离子晶体	196
§ 8.3.1	离子电导率	196
§ 8.3.2	快离子导体	199
§ 8.4	导电聚合物	200
§ 8.4.1	聚乙炔的导电性	200
§ 8.4.2	Peierls 不稳定性	201
§ 8.4.3	孤子与极化子	203

第九章 超导电性 207

§ 9.1	超导体的基本特征	207
§ 9.1.1	零电阻	207
§ 9.1.2	完全抗磁性	209
§ 9.2	超导相变的性质	210
§ 9.2.1	凝聚能	210
§ 9.2.2	熵与热容	211
§ 9.2.3	相变的性质	213
§ 9.3	超导的唯象理论	213
§ 9.3.1	二流体模型	213
§ 9.3.2	London 方程	214
§ 9.3.3	宏观量子现象	216
§ 9.3.4	Ginzburg - Landau 理论	218
§ 9.3.5	两类超导体	221
§ 9.4	超导的微观物理机制	224
§ 9.4.1	电子 - 声子相互作用	225
§ 9.4.2	Cooper 对	226
§ 9.4.3	BCS 理论要点	228

§ 9.5 超导隧道效应	230
§ 9.5.1 单电子隧道效应	230
§ 9.5.2 Josephson 效应	231
§ 9.6 高温超导体	233
第十章 固体的磁性	236
§ 10.1 原子磁矩	236
§ 10.1.1 孤立原子的磁矩	236
§ 10.1.2 晶场效应	238
§ 10.2 抗磁性	243
§ 10.2.1 束缚电子的抗磁性	243
§ 10.2.2 自由电子的抗磁性	244
§ 10.3 顺磁性	245
§ 10.3.1 自由电子的顺磁性	245
§ 10.3.2 正常顺磁性	246
§ 10.4 铁磁性	249
§ 10.4.1 分子场理论	250
§ 10.4.2 磁畴与技术磁化	253
§ 10.5 反铁磁性与亚铁磁性	254
§ 10.5.1 反铁磁性	255
§ 10.5.2 亚铁磁性	258
§ 10.6 交换作用	260
§ 10.6.1 Heisenberg 交换作用	260
§ 10.6.2 巡游电子模型	263
§ 10.6.3 RKKY 交换作用	264
§ 10.6.4 超交换作用	265
§ 10.7 巨磁电阻与庞磁电阻效应	267
§ 10.7.1 巨磁电阻效应	268
§ 10.7.2 庞磁电阻效应	270
习题	272
参考书目	276
常用基本物理常数表	277
索引	278

1

第一章 晶体的结构

固体是由大量原子(离子或分子)所构成的固态物质.原子在空间中的排列方式称为固体的结构.按原子排列方式的特点,固体可以分为晶体、非晶体和准晶体三大类.原子排列具有周期性的称为晶体,不具有周期性的称为非晶体,介于两者之间具有准周期性的称为准晶体.了解各类固体的结构是研究其物理性质的基础.本章首先介绍晶体结构的基础知识,非晶体和准晶体的结构在下一章中介绍.

§ 1.1 晶体结构的周期性

人们早已发现各种矿物晶体具有很规则的几何外形,经过长期的观察、研究,到 19 世纪就已建立了比较完善的研究晶体外形几何规律性的几何晶体学,并推断晶体中的原子是有规则排列的,建立了完整的晶体点阵学说.20 世纪初,由于发现了 X 射线通过晶体的衍射现象,使得从实验上测定晶体结构成为可能,从此固体物理的发展进入了新的阶段.利用 X 射线衍射方法对各种晶体的结构进行了分析,证实了晶体中原子的周期性排列是晶体最基本的特征.

§ 1.1.1 Bravais 晶格

既然晶体中原子是周期性排列的,为了描述这种高度有序的结构,总可以选取适当的结构单元,将整个晶体结构看成是由结构单元在空间中周期性重复排列而成,互相间既无空隙又无交叠.晶体结构的特征就可以通过这种周期性重复的结构单元来描述.以金属 Na 和 Cu 为例,其结构单元如图 1.1(a)和(b)所示.在 Na 的结构单元中,Na 原子处在立方体的 8 个顶角及立方体的中心位置上,这种排列形式称为体心立方(记为 bcc).同样,在 Cu 的结构单元中,Cu 原子处在立方体的 8 个顶角及立方体 6 个面的中心位置上,这种排列形式称为面心立方(记为 fcc).

为描述晶体结构的几何规律,可以把原子看成一个点,它们在空间中周期性排列,这些点的无限集形成空间点阵,可看成是一个空间格子,称为晶格,每个格点(或阵点)表示原子的位置.这是一种数学上的抽象,只有把具体的原子放

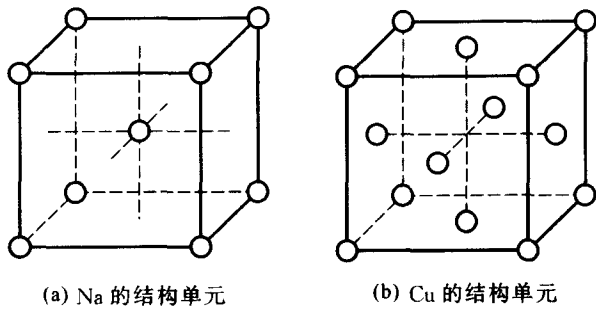


图 1.1

回到格点上才是晶体结构。

在 Na 和 Cu 的例子中,晶体只由一种原子构成而且每个原子周围的情况都相同,即每个原子均处在几何等价的位置上。但绝大多数晶体是由两种或多种原子所组成,原子性质不同当然是互不等价的,即使只含一种原子的元素晶体,原子在晶体中的几何位置也可以是不等价的(见 § 1.2 节),这时就不能简单地用一个格点来代表一个原子。例如,NaCl 晶体是由 Na^+ 和 Cl^- 离子所组成,其结构单元如图 1.2 所示,每个 Na^+ 离子被 6 个 Cl^- 离子包围,每个 Cl^- 离子也被 6 个 Na^+ 离子包围。 Na^+ 和 Cl^- 离子本身的性质不同,当然是不等价的,

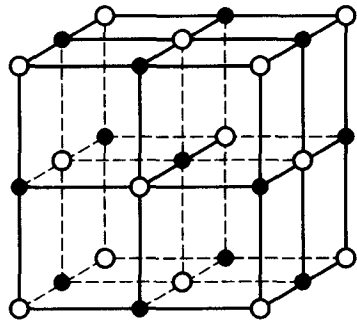


图 1.2 NaCl 晶体的结构单元,点和圈分别表示 Na^+ 和 Cl^- 离子

它们各自构成面心立方晶格,互相套在一起。如果按同样的方式取相邻的一对 Na^+ 和 Cl^- 离子作为组成 NaCl 晶体的基本单元,简称为基元,用一个点来表示,则这些基元代表点仍构成面心立方格子,每个格点在几何上是完全等价的。要得出 NaCl 的晶体结构,只需把基元按同样方式放回到每个格点上即可。在上面的例子中,Cu 和 NaCl 晶体的基元代表点都构成面心立方格子,表明两种晶体的结构在几何上有共性,只是基元的内容以及格点间的距离有所不同。

由基元代表点在空间中的周期性排列所形成的晶格称为 Bravais 晶格,只有将基元以同样方式放置在每个格点上才能得到晶体结构。也就是说,晶体结构是基元与 Bravais 晶格相结合的结果,它们之间的关系为

$$\text{基元} + \text{Bravais 晶格} = \text{晶体结构}$$

基元可以含有一个或多个原子,但所含的原子必定是不等价的,否则就意味着还

可以进一步划分为更小的单元,这是构成基元的必要条件.通过基元所含的原子数量、种类及空间分布等情况可以反映晶体组成成分的特点;而 Bravais 晶格则反映晶体结构的几何性质,最主要的特点就是周期性.在 Bravais 晶格中,每个格点在几何上是完全等价的,这也是判断一个晶格是否为 Bravais 晶格的标准.

Bravais 晶格是一种很规则的结构,可以用数学公式来统一表示.如图 1.3 所示,以任一格点为原点,沿三个不共面的方向连接最近的格点作矢量 a_1 , a_2 , a_3 ,矢量的长度为该方向的格点周期,则任一格点的位置矢量 R 都可以表示为

$$R = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad (1.1.1)$$

其中 n_1, n_2, n_3 为整数. a_1, a_2, a_3 称为初基平移矢量,简称为基矢.显然,连接任何两个格点的矢量也有上式的形式,即从任一格点出发,平移 R 后必定

得出另一格点,所以 R 又称为晶格平移矢量. R 的端点就是格点,所以由晶格平移矢量 R 所决定的晶格就是 Bravais 晶格.

应当指出,基矢 a_1, a_2, a_3 的选取不是唯一的.为了直观,图 1.4 给出二维的例子,其中几种 a_1, a_2 的选法都符合基矢的要求,所组成的 $R = n_1 a_1 + n_2 a_2$ 都可以得出完全相同的结果.

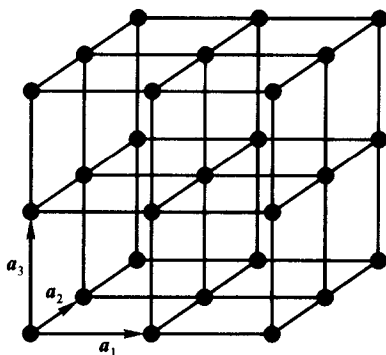


图 1.3 晶格的基矢

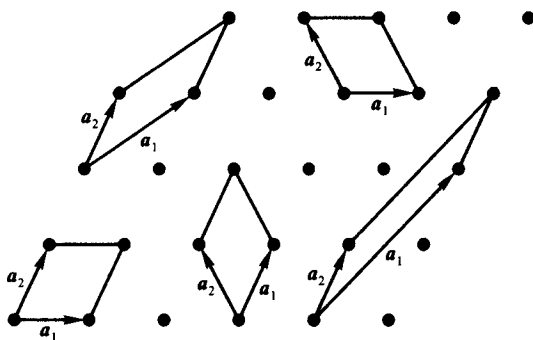


图 1.4 基矢的不同选法